

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-236841  
(43)Date of publication of application : 16.10.1987

---

(51)Int.Cl. C08L 9/02  
C08L 27/16  
C08L 33/08

---

(21)Application number : 61-079452 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 07.04.1986 (72)Inventor : TAKEMURA YASUHIKO  
ZEN SHINICHIRO  
MIYABAYASHI TOSHIO  
FUJI EIICHI

---

## (54) RUBBER COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. having excellent resistance to (sour) gasoline, (sour) gasohol and cold, tensile strength and extrudability, consisting of a vinylidene fluoride resin, a specified rubber and a plasticizer.

CONSTITUTION: 100pts.wt. polymer compsn. consisting of a vinylidene fluoride resin (A) having a degree of polymn. of 100W100,000 and a vinylidene fluoride content of not lower than 90mol% (e.g., a vinylidene fluoride/hexafluoropropene copolymer), at least one rubber (B) selected from the group consisting of acrylic rubber having a Mooney viscosity ML1+4 (100°C) of 20W120 and α,β-unsaturated nitrile/conjugated diene rubber copolymers (or hydrogenated derivatives products) having a Mooney viscosity of 20W150 and a degree of hydrogenation of not lower than 10% and other blendable polymer (C) (e.g., chloroprene rubber) in a weight ratio of A to B + C of 5/95W60/40 and B to C of 100/0W50/50, is blended with 3W40pts.wt. at least one plasticizer (D) selected from the group consisting of adipic acid derivatives, phosphoric acid derivatives and polyether ester compds.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑨日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

## ⑪公開特許公報 (A) 昭62-236841

⑫Int.Cl. C 08 L 27/16 33/08	識別記号 LBJ LGG LJD	厅内整理番号 6770-4J 7602-4J 7167-4J	⑬公開 昭和62年(1987)10月16日 審査請求 未請求 発明の数 1 (全 13 頁)
--------------------------------------	---------------------------	---	---

⑭発明の名称 ゴム組成物

⑮特 願 昭61-79452

⑯出 願 昭61(1986)4月7日

⑰発明者 竹村 勤彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑱発明者 隈 信一郎 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑲発明者 富林 敏男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑳発明者 藤井 栄一 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

㉑出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

## 明細書

## 1. 発明の名称

ゴム組成物

## 2. 特許請求の範囲

## ① (I) フッ化ビニリデン樹脂

(Ⅰ) アクリル系ゴム、&、ヨー不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体ゴムおよびその水素化物から選ばれた少なくとも1種のゴム。

(Ⅱ) その他のブレンド可能な重合体を含有し、  
(I) / [(I) + (II)] の質量比が  
5 / 95 ~ 80 / 20かつ(I) / (II)  
の重量比が100 / 0 ~ 50 / 50  
よりなる重合体組成物100重量部に対  
し可塑剤3 ~ 40重量部含有することを  
特徴とする加硫可能なゴム組成物。

② 可塑剤がリン酸銅塩化合物、アジピン酸銅塩  
化合物、ポリエステル系化合物、ポリエーテル  
系化合物、ポリエーテル・エスチル系化合物から  
選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1

## 項記載のゴム組成物。

該可塑剤がリン酸銅塩化合物、アジピン酸銅塩  
化合物から選ばれた少なくとも1種である特許請  
求の範囲第1項記載のゴム組成物。

③ (II) のゴムがアクリル系ゴムおよび/又は、  
ヨー不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムの  
水素化物である特許請求の範囲第1項記載のゴム  
組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 4. 製造上の利用分野

本発明は、耐熱性、耐ガソリン性、耐ガソホー  
ル性、耐サーガソリン性、耐サーガソホール  
性、耐ガソリン性と耐寒性のバランスにすぐれ、  
さらに優れた押出し加工性を有する加硫可能なゴ  
ム組成物に関する。

## 5. 前者の技術

近年、自動車において、耐ガソリン性ゴムから  
なる部品の使用される部品は、燃焼ガス規制対  
策や、性能向上を目的としたエンジンなどの改良  
の結果、ますます高燃となる傾向にあり、耐熱性

特開昭62-236841(2)

に優れた耐ガソリン性(油)性ゴムが求められている。さらにガソリンが酸化されてサワーガソリン(ガソリンが酸化されてペーチオキサイドを含むガソリンのことを言う。詳しくはA.Morastian:Babbler and Plastic News June 26 (1978)に記載されている)が発生し、ゴムを劣化させるという問題が生じている。

さらに世界的な原油高騰の追追により、ガソリンにアルコールを混合することが試みられるようになってきた。

このアルコール混和ガソリン(ガソホール)も、通常のガソリン同様に酸化されて、サワーガソールが発生するという問題がある。

従来、耐ガソリン性ゴムとして、ブタジエン-アクリロニトリルゴムが、ホース、ガスケット、O-リング、パッキン、オイルシールなどの用途に広く使用されている。

#### c. 発明が解決しようとする問題点

しかしながら、ブタジエン-アクリロニトリルゴムは、耐熱性があり、さらに耐サワーガソリン

性も不充分であるため、前記のように高温でガソリンと接触する環境において充分な耐酸化性を有するゴム等を得ることは困難である。

これを改良する方法として、ブタジエン-アクリロニトリルゴムとボリマー化ビニルとのブレンド物を使用することによって、耐サワーガソリン性、耐オゾン性の改良を行なうことが知られているが(特開昭55-39838号公報)、これによる耐熱性が改良されず、さらに耐ガソホール性も充分とはいえない。

またブタジエン-アクリロニトリルゴムの水素化を行なうことにより、耐サワーガソリン性、耐熱性の改良を行なうことが知られている(特開昭57-79185)。これによると、反応永久型が悪くなり、また耐熱性、耐サワーガソリン性、耐サワーガリカル性も充分とはいえない。

また、耐油性、耐熱性、耐オゾン性に優れた材料としてアクリル系ゴムが使用されているが、かかるゴムは、耐ガソリン性、耐ガソホール性、耐サワーガソリン性において劣り、最近要求される

3

4

自動車のエンジン周りに求められる材料としては不適当であり、この改良が求められている。

例えばこのような改良手段として、アクリル系ゴムとフッ化ビニリデン系ゴムの混合物からなる組成物が検査されているが、かかる組成物ではまだ耐ガソリン性、耐ガソホール性、耐サワーガソリン性の改良効果が小さいものである。

#### d. 問題点を解決するための手段

本発明者らは、耐熱性、耐ガソリシ性、耐ガソホール性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソール性に優れ、さらにすぐれた押出し加工性を有するゴム材料を得るべく観察検討した結果、(I) フッ化ビニリデン樹脂および(II) アクリル系ゴム、α, β不飽和エトリー共役ジエン系共重合体ゴムおよびその水素化物から選ばれた少なくとも1種のゴムを基底成分として含有する重合体樹脂と可塑剤3~60重量部とからなるゴム組成物が、耐熱性、耐ガソリン性、耐サワーガソリン性に優れるのみならず、新しい要要求である耐ガソホール性、耐サワーガソホール性にも優

れ、さらに良好な引張り強さ、伸びおよび耐ガソリン性と耐寒性のバランスを有し、押出し加工性も優れることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、

(I) フッ化ビニリデン樹脂、  
(II) アクリル性ゴム、α, β不飽和エトリー共役ジエン系共重合体ゴムおよびその水素化物から選ばれた少なくとも1種のゴム、  
(III) その他のブレンド可能な組合体を含有し、  
(I) / (II) + (III) の重量比が5/0.5 ~ 6.0 / 4.0かつ(I) / (III) の重量比が1.0 ~ 0 / 0 ~ 5.0 / 5.0である重合体組成物100重量部に対し、可塑剤3~40重量部含有することを特徴とする加硫可能なゴム組成物を提供する。

本発明に使用されるフッ化ビニリデン樹脂(I)は、ボリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロパン、ベンタフルオロプロパン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ビ

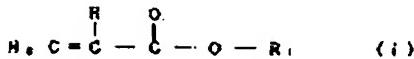
5

6

特開昭62-236841(3)

ニルフルオライド、バーフルオロ（メチルビニルエーテル）、バーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブタジエン、ステレンもしくはアクリル酸エステルなどの1種または2種以上の共重合体であり、かつフッ化ビニリデン含量は、90モル%以上、好ましくは95モル%以上である。フッ化ビニリデン含量が90モル%未満のフッ化ビニリデン樹脂では、耐ガソリン性、耐ガソノール性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソノール性の点で、好ましくない。なおフッ化ビニリデン樹脂の混合度は、特に制限されないが、好ましくは混合度10%～100,000のものが用いられる。

本発明に用いられるアクリル系ゴムは、(A)、アクリル酸アルキルエステルおよび/またはアクリル酸アルコキシ酸エステル化合物(B)柔軟性モノマーおよび(C)前記(A)、(B)と共に可能な他のエチレン性不飽和化合物成分とかなるが、前記(A)成分のアクリル酸アルキルエステルは、下記一般式(I)



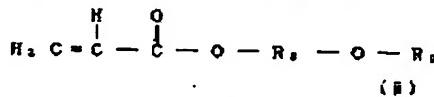
（ここで、R<sub>1</sub>は通常数1～18のアルキル基あるいはシアノアルキル基を示す）で表されるものであり、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ローブロピルアクリレート、ローブテルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ヨーヘキシルアクリレート、2-メチルベンチルアクリレート、カーオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、カーデシルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、n-オクタデシルアクリレート、シアノメチルアクリレート、1-シアノエチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、1-シアノブロピルアクリレート、2-シアノブロピルアクリレート、1-シアノブチルアクリレート、6-シアノヘキシルアクリレート、2-スチル-6-シアノヘキシルアクリレート、8-シアノオクチルアクリレートなどが挙げ

7

8

られ、特に好ましくはメチルアクリレート、エチルアクリレート、ヨーブロピルアクリレート、ユーブテルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、3-シアノブロピルアクリレート、4-シアノブチルアクリレートである。

前記(A)の成分のアクリル酸アルコキシ酸エアルキルエステルとしては、下記一般式(G)



（ここで、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は同一または異なっていてもよく、通常数1～12のアルキル基を示す）で表されるものであり、例えば2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-(n-ブロボキシ)エチルアクリレート、2-(n-ブロボキシ)エチルアクリレート、3-メトキシブロピルアクリレート、3-エストキシブロピルアクリレート、2-(n-ブロボキシ)ブロピルアクリレート、2-(n-ブロボキシ)ブロピルアクリレートなどが挙げられ、好ましくは2

-エトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレートであり、特に好ましくは2-メトキシエチルアクリレートである。

前記(B)成分である柔軟性モノマーは、共重合することによって、得られる共重合体に柔軟性を導入することが可能な単體であり、例えばジエン系化合物、ジヒドロジシクロベントクジエン基含有(メタ)アクリル酸エステル、エボキシ基含有エチレン性不饱和化合物、活性ヘロゲン含有エチレン性不饱和化合物、カルボキシル基含有エチレン性不饱和化合物および活性水素含有エチレン性不饱和化合物の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を挙げることができる。

かかる(B)成分の柔軟性モノマーのうち、ジエン系化合物として、例えばアルキリデンノルボルネン、アルケニルノルボルネン、ジシクロベントクジエン、メチルシクロベントクジエンおよびそのダイマーなどの有共役ジエン類、ブタジエン、イソブレンなどの有共役ジエン類が挙げられるが、アルキリデンノルボルネン、アルケニルノルボルネ

9

10

特開昭62-238841(4)

ン、ジシクロベンタジエン、メチルシクロベンタジエンおよびそのダイマーよりなる群から選ばれた非共役ジエンであることが望ましい。

また、前記(B)成分の既報性モノマーのうち、ジヒドロジシクロベンタジエニル基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、ジヒドロジシクロベンタジエニル(メタ)アクリレート、ジヒドロジシクロベンタジエニルオキシエチル(メタ)アクリレートが好ましい。

更にまた、前記(B)成分の化合物のうち、エボキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートが好ましい。

更にまた、前記(B)成分の化合物のうち、活性ヘロゲン含有エチレン性不飽和化合物としては、ビニルベンジルクロリド、ビニルベンジルブロミド、2-クロルエチルビニルエーテル、ビニルクロラーセテート、ビニルタクロルブロピオネート、アリルタクロラーセテート、アリルクロルブロピオネート、2-クロルエチルアクリレート、

2-クロルエチルメタクリレート、クロルメチルビニルケトン、2-クロラーセトキシメチル-5-ノルボルネンなどが挙げられるが、このうち、ビニルクロラーセテート、2-クロルエチルビニルエーテル、ビニルベンジルクロリド、2-クロルエチルメタクリレート、2-クロルエチルアクリレートが好ましい。

更にまた、前記(B)成分の化合物のうち、カルボキシル基含有エチレン性不飽和化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-ベンテン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

更にまた、活性水素含有エチレン性不飽和化合物としては、アクリラミド、メタアクリラミド、4-メチロールアクリラミドなどのビニルアミド、アリルシアノニアセテートなどが挙げられる。

前記(C)成分の他のエチレン性不飽和化合物としては、必要に応じ種々の化合物を使用することができるが、その例としては、アクリル酸、メ

11

12

タクリル酸、クロトン酸、2-ベンテン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有化合物、1,1-ジヒドロペルフルオロエチル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロペルフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1,1,5-トリヒドロペルフルオロヘキシル(メタ)アクリレート、1,1,2,3-テトラヒドロペルフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1,1,7-トリヒドロペルフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロペルフルオロクチル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロペルフルオロデシル(メタ)アクリレートなどの含鉱系アクリル酸エステル、1-ヒドロキシブロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有化合物、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの第3級アミノ基含有单量体、メチルメタクリレート、オクサルメタクリレートなどのメタク

リレート、メチルビニルケトンのようなアルキルビニルケトン、ビニルエチルエーテル、アリルメチルエーテルなどのビニルおよびアリルエーテル、ステレン、オーメチルステレン、クロロステレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのビニルエトリル、ステレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビエリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、酰酸ビニル、アルキルフマレートなどが挙げられる。

この中でアクリロニトリル、エチレン、酰酸ビニルが好ましく、特にアクリロニトリルが好ましい。

なお、(A)成分と(C)成分との好ましい組み合わせは、(A)成分のアクリル酸アルキルエスチルおよび/またはアクリル酸アルコキシ配成アルキルエスチル化合物が、メチルアクリレート、エチルアクリレートおよびメトキシエチルアクリレートの群から選ばれた少なくとも1種の化合物であり、(C)成分の他のエチレン性不飽和化合

13

14

特開昭62-236801(5)

物がアクリロニトリルである。

本発明のアクリル系ゴムにおける (A)、(B) および (C) 成分の組成比率は、(A) 成分 3.0～9.9 重量%、(B) 成分 0.1～1.0 重量% および (C) 成分 9～69.9 重量% である(ただし、(A)+(B)+(C)=100 重量%)。

前記 (A) 成分が 3.0 重量%未満では、引き強り伸び、伸びなどの機械的性質が劣り好ましくない。好ましくは 5.0 重量%以上であり、特に好ましくは 7.0 重量%以上である。

また、前記 (B) 成分が 0.1 重量%未満では、製品に長時間を要し、一方 1.0 重量%を超えるとゴムが固くなり架橋ゴムの伸びが低下して好ましくない。好ましくは 1～7 重量%であり、更に好ましくは 3～5 重量%である。

更に、前記 (C) 成分は、2.0 重量%以上では (A) 成分が少くなりすぎ好ましくない。

前記アクリル系ゴムは、通常のラジカル混合触媒を用いた乳化重合により製造することができる。なお、アクリル系ゴムのムーニー粘度は特に制限

されないが好ましくは 60～(100℃) 20  
～120 のものが用いられる。

本発明に用いられる  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴム(以下エトリルゴムと略すことがある。)は (D)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル化合物、(E) 共役ジエン化合物および(F) 前記 (D)、(E) と共に重合可能な他のエチレン性不飽和化合物成分からなるが前記 (D) 成分の  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリルの具体例としては、アクリロニトリル、オークロロアクリロニトリル、ケーフルオロアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、などがあるが、この中でも特にアクリロニトリルが好ましい。

前記 (E) 成分である共役ジエンとしては、ブタジエン-1、3、2-クロロブタジエン-1、3、2-メチルブタジエン-1、3、などがあるが、この中でも特にブタジエン-1、3 が好ましい。

前記 (F) 成分としては、必要に応じ種々の化合物を使用することができるが、その例としては、

15

メチルアクリレート、エチルアクリレート、ヨーロピルアクリレート、ヨーブテルアクリレート、イソブチルアクリレート、コ-ベンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、カ-ヘキシルアクリレート、2-メチルベンチルアクリレート、ヨーオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヨーザシルアクリレート、カードデシルアクリレート、カ-オクタデシルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル、2-エトキシエチルアクリレート、2-(ヨーブロボキシ)エチルアクリレート、2-(エーブトキシ)エチルアクリレート、2-メトキシプロピルアクリレート、2-(ヨーブロボキシ)プロピルアクリレート、2-(ヨーブトキシ)プロピルアクリレートなどのアクリル酸アルコキシ基横アルキルエステル、メチルメタクリレート、オクサルメタクリレートなどのタクタリル酸アルキルエステル、メチルビニルケトンのようなアルキルビニルケトン、ビニルエチルエーテル、アリルメチルエーテルなどのビ

16

ニルおよびアリルエーテル、ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-ベンテン酸、マレイン酸、フマル酸、イクコン酸などのカルボキシル基含有化合物、1、1-ジヒドロペルフルオロエサル、(メタ)アクリレート、1、1-ジヒドロペルフルオロアロビル(メタ)アクリレート、1、1、5-トリヒドロペルフルオロヘキシル(メタ)アクリレート、1、1、2、2-テトラヒドロペルフルオロアロビル(メタ)アクリレート、1、1、1-トリヒドロペルフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、1、1-ジヒドロペルフルオロオクチル(メタ)アクリレート、1、1-ジヒドロペルフルオロデシル(メタ)アクリレートなどの含フッ素アクリル酸エステル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートなどのエボキシ基含有化合物、ビニルベンジルクロリド、ビニルベンジルブロミド、2-クロルメチルビニルエーテル、ビニルクロル

17

18

-311-

特開昭62-236841(B)

アセテート、ビニルクロルプロピオホート、アリルクロロアセテート、アリルクロルプロピオホート、2-クロロエチルアクリレート、2-クロルエチルメタクリレート、クロルメチルビニルケトン、3-クロロアセトキシメチル-5-ノルボルネンなどの毒性ヘロゲン含有化合物、1-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有化合物、(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの三級アミノ含有有單體体、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリラミドなどのビニルアミドおよびエチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、癸酸ビニル、アルキルワマレートなどが挙げられる。この中でも特に(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

本発明の(イ)、(タ)不飽和エトリアー共役ジエン系

共重合体ゴムにおける(D)、(E)、および(P)成分の組成比率は、(D)成分10~60重量%、(E)成分15~80重量%および(P)成分0~73重量%である(ただし、(D)+(E)+(P)=100重量%)。

前記(D)成分が10重量%未満では、組成物の耐油性が悪化し好ましくない。また前記(D)成分が60重量%以上では、組成物の加工性が悪化し好ましくない。好ましくは20~50重量%である。前記(E)成分が15重量%未満では、組成物の耐寒性が悪化し好ましくない。好ましくは30重量%以上、特に好ましくは50重量%以上である。

さらに前記(P)成分は、75重量%を超えると、(D)、(E)成分が少なくなりすぎ好ましくない。好ましくは25重量%以下である。

前記タ、タ不飽和エトリアー共役ジエン系共重合体ゴムは、通常のラジカル重合触媒を用いた乳化重合により製造することができる。

それらの水素化物は、タ、タ不飽和エトリアー

19

20

共役ジエン系共重合体ゴムの水素化物であり、組合体連鎖において共役ジエン単位部分の水素化度は10%以上、好ましくは30%以上、特に好ましくは50%以上である。

前記水素化物は、乳化重合あるいは溶液重合で製造されるエトリアーゴムを通常の方法(例えば特公昭45-30275、特開昭50-71681、GB2076023などに記載された方法)によって該ゴム中の共役ジエン単位部分を水素化したものである。

本発明の想定物は、エトリアーゴムの水素化物を使用した場合、エトリアーゴムに比べて耐寒性、耐熱性、耐サーキュレーション性、耐サーキュレーション性に優れる。なおタ、タ不飽和エトリアー共役ジエン系ゴムおよびその水素化物のヨーニー粘度は特に制限されないが、好ましくはM1...。(10.0%)20~150のものが用いられる。

本発明に用いられるその他のブレンド可能な高分子(II)としては、直鎖で液状でも固形でもよく(例えばクロロブレンゴム、ヒドリンゴム、クロ

ロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、シリコーンゴム、エチレン-プロピレン-(ジエン)ゴム、ステレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、イソブレンゴム、天然ゴム、錆素ゴム、などのゴム類、およびフェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、エポキシ樹脂、アリル樹脂、シリコーン樹脂などの熱硬化性樹脂、またはポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエスチル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂などの熱可塑性樹脂類があげられる。

これらの1種または2種以上の複合物を用いてもよい。特にポリ塩化ビニル、フッ素ゴム、ヒドリンゴムが好ましい。

本発明において、(I)フッ化ビニリデン樹脂に対する(II)アクリル系ゴム、タ、タ不飽和エトリアー共役ジエン系共重合体ゴムおよびその水素化物から選ばれた少なくとも1種のゴム、およ

21

22

-312-

特開昭62-236841(C)

び（Ⅲ）その他のブレンド可能な重合体の重量比、即ち（Ⅰ）／[（Ⅱ）+（Ⅲ）]は、6/93～60/40、好ましくは10/90～50/50である。（Ⅰ）フッ化ビニリデン樹脂が5重量部未満では耐ガソホール性、耐サワーガソホール性、耐熱性改良の効果が見られず、好ましくは10重量部以上である。組成物中のフッ化ビニリデン樹脂（Ⅰ）の量が増えるに従って、加工性が悪くなり、またコストが上昇するので使用量の上限はおのずと決まり、通常80重量部以下、好ましくは50重量部以下特に好ましくは40重量部以下である。

本発明の組成物中の（Ⅰ）/[（Ⅱ）+（Ⅲ）]の割合は、使用目的、要求性能に応じて前記の範囲内で適宜決定することができる。

本発明において（Ⅱ）ゴムに對するその他のブレンド可能な重合体の重量比、即ち（Ⅱ）/（Ⅲ）は100/0～50/50杯をしくは100/0～70/30である。この範囲内で使用目的、要求性能に応じて適宜決定することができる。

23

タル酸誘導体化合物、ジイソオクチルイソフタレートなどのイソフタル酸誘導体化合物、ジー（2-エチルヘキシル）セトラヒドロフタレートなどのテトラヒドロフタル酸誘導体化合物、ジー（2-エチルヘキシル）アジベート、ジー（ブトキシ・エトキシ・エチル）アジベート、ブチルジグリコールアジベートなどのアジピン酸誘導体化合物、ジー（2-エチルヘキシル）アゼレートなどのアセライン酸誘導体化合物、ジー（2-エチルヘキシル）セバケート、ジヨーブチルセバケートなどのセバシン酸誘導体化合物、ジエチレンジリコール・モノラウレートなどの脂肪酸誘導体化合物、トリブトキシエチルホスフェート、トリー（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリフェニル・ホスフェートなどのリン酸誘導体化合物、ジブチルメチレンビス・オグリコシートなどのグリコール誘導体化合物、グリセリン誘導体化合物、エボキン誘導体化合物などの他の、重合系可塑剤としてポリエステル系化合物、ポリエーテル系化合物、ポリエーテル・エスチル系化合物などが用いられる。

（Ⅲ）のブレンド比が50%をこえると、（Ⅱ）成分が少くなりすぎて本発明の効果がえられない。

本発明の重合体組成物の組合方法は特に制限はないが、例えば次のようないくつかの方法を用いることができる。

（イ）フッ化ビニリデン樹脂（Ⅰ）とゴム（Ⅱ）および、その他の重合体（Ⅲ）と各ロール、バンパリーキサー、インクースキサーなどの混合機を用いて混合する方法。

（ロ）フッ化ビニリデン樹脂（Ⅰ）とゴム（Ⅱ）その他の重合体（Ⅲ）とをそれぞれラップス状または懸垂状で混合した後、表面処理して均沈法させる方法、または

（ハ）前記（イ）と（ロ）とを併用する方法などが挙げられる。

本発明に用いる可塑剤としては、ジエチルフルーテート、ジー（2-エチルヘキシル）フルーテート、ジブチルフルーテート、ジヨーラクチルフルーテート、ジメチルシクロヘキシルフルーテートなどのフ

24

る。

このうち、アジピン酸誘導体化合物、リン酸誘導体化合物、重合系可塑剤のポリエステル系化合物、ポリエーテル系化合物、ポリエーテル・エスチル系化合物が好ましく、とりわけアジピン酸誘導体化合物、リン酸誘導体化合物、ポリエーテル・エスチル系化合物が好ましい。これらの可塑剤を用いることによりブリードをすぐ耐環境改良効果がみられ、加工性も良好である。

またこれら可塑剤の中でも、トリブトキシエチルホスフェートなどのリン酸エステル誘導体化合物、ジー（ブトキシ・エトキシ・エチル）アジピン酸エステル誘導体化合物を用いた場合、可塑剤のブリードがなく耐寒性を復活する効果が大きく得られる。

本発明に用いる可塑剤の量としては、3重量部未満では耐寒性、押出し加工性改良効果及び硬度回復効果がみられず、40重量部以上では可塑剤のブリードなどがおこり問題である。好ましくは5重量部以上36重量部以下である。

25

25

特開昭62-236841(3)

可塑剤の混合方法は特に制限されないが、例えば次のような方法を用いることができる。

- 1) フッ化ビニリデン樹脂(1)にロール、インタークィサーなどの混合機を用いて複合する方法
- 2) フッ化ビニリデン樹脂(1)とゴム(2)および、その他の混合体(3)とを混合した混合体複合物にロール、インタークィサーなどの混合機を用いて複合する方法。
- 3) 増強剤、充氣剤、成型剤、安定剤などの配合薬品と同時にロール、バンパリーキキサー、インタークィサーなどの混合機を用いて混合体複合物と混合する方法があげられる。

本発明のゴム組成物には、通常の配合薬品・例えば補強剤、充氣剤、成型剤、軟化剤、安定剤などを配合することができる。

補強剤としてはカーボンブラックの他に通常の白色充填剤も使用でき、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリンクリー、バイロフィライトクリーなどのけい酸アルミニウム、タルク、マイカなどのけい酸マグネシウム、けい酸カルシ

ウム、水酸化アルミニウム、けい酸バリウム、硫酸バリウムなどが使用できる。

これらの配合剤は予めゴム(2)に配合した後、フッ化ビニリデン樹脂(1)と前記(1)、(2)、(3)の何れかの方法で混合することもでき、ゴム(2)とフッ化ビニリデン樹脂(1)とを混合した後、配合することもできる。

本発明のゴム組成物は、好適な架橋剤を配合することにより、通常の架橋方法によって容易に架橋物が得られる。

前記架橋剤としては、ゴム(2)中の架橋に利用される官能基の種類に応じて、好適な化合物を選択することができる。

例えばジエン系化合物や、ジヒドロジシクロヘンタジエニル基含有(メタ)アクリル酸エチルを共重合して、皮率-皮率二重結合を導入した場合には、酸質、チウラム系などのいわゆる加硫剤や、有機過酸化物などの一般的のジエン系ゴム(ステレン-アクリエニル、イソブレンゴム、ブタジエン-アタリロニトリルゴムなど)に使用され

27

28

る架橋剤を好適に使用することができる。

また、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物を共重合してエポキシ基をゴム中に導入した場合には、ポリアミンカーバメイト類、有機カルボン酸アンモニウム類、ジオカルバミン酸塩類、有機カルボン酸アルカリ金属塩類と酸化化合物を組み合わせたものなどを好適に使用することができる。

更に、活性ハロゲン含有エチレン性不飽和化合物を共重合して活性ハロゲン基を導入した場合には、ポリアミンカーバメイト類、有機カルボン酸アンモニウム類、有機カルボン酸アルカリ金属塩類と酸化化合物を組み合わせたものなどを好適に使用することができる。

更にまた、ゴム(2)中にカルボキシル基含有エチレン性不飽和化合物を共重合してカルボキシル基を導入した場合には、有機アミン化合物、多価金属塩類などを好適に使用することができる。ゴム(2)が、D不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体ゴムおよびその水素化物の場合の架橋に関しては、酸質、チウラム系などのいわゆる加硫

殆半有機過酸化物などの一般的のジエン系ゴム(イソブレンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴムなど)に使用される架橋剤を好適に使用することができます。

本発明のゴム組成物は、耐ガソリン性、耐サワーガソリン性、耐熱性に優れ、さらに新しい要求性能である耐ガソホール性、耐サワーガソホール性にも優れ、また強靭な引っ張り強さ、伸び、耐寒性を有し、また押出しが工性も良好なため、自動車の燃料系ホースをはじめとして、燃料油、作動油、潤滑油などに接触する各種ホース類、ダイヤフラム類、ガスケット、O-リング、オイルシールなどの各種シール材、また製鉄用、紡績用、印刷用、製紙用、染色用などの耐油性、耐溶剤性を必要とする各種ロールあるいは伝動ベルト、コンベアベルト、タイミングベルト、チューンテンションナー、オイルダンパーなどに使用することができる。

とくに耐サワーガソリン性、耐サワーガソホール性および押出しが工性に優れるという特徴を活

29

30

-314-

特開昭62-236861(9)

かして自動車の燃料系ホース用ゴムとして好適に使用することができる。

#### 4. 實施例

以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り、これら実施例に制約されるものではない。

##### 実施例1～9および比較例1～4

表-1に示した配合处方を用いて、表-3に示したツッ化ビニリデン樹脂(I)とブム(II)とのブレンド成形物の各試料について、パンパリーミキサーにて配合を行なった。得られた配合物を表-2に示したプレスキューブー条件に従いプレスキューした。

得られた型割ブムの特性を、下記に示す方法にて評価を行ない、結果を表-3に示した。

引張強さ、伸び、硬さはJIS K 6301の引張試験に準じて測定した。

耐ガソリン性、耐ガソニール性はJIS K 6301の浸透性試験に準じ、表-3に示した条件で測定した。

耐熱性はJIS K 6301の老化試験の空気加熱老化試験に準じ、表-3に示した条件で測定した。

耐寒性はJIS K 6301の低温衝撃せい化試験に準じて測定した。

押出し加工性は配合物をASTM-2236に準じ、径5.0mm押出し筒を用い、スクリュー温度70℃、ヘッド温度80℃、回転数300rpm、ガーベイダイで押し出しを実施し、押出し品の真およびエッジ状態を目視で判定し、次の基準で評価した。

規	エッジ状態
○ なめらか	良好
△ やや凹凸あり	若干不良
× さきくれ又は凸凹あり	不良
ブリード状態は加硫シートを1日室温にて放置後、シート表面を目視観察し、次の基準で評価した。	
○：ブリードなし	
△：若干ブリード気味	

3 1

3 2

×：ブリードあり

耐サワーガソリン性はラウロイルバーオキサイド2.5gを、Fuel-C(イソオクタン：トルエン=1:1(容積比)の混合溶剤)97.5gに薄かした後に、試験片を70℃で24時間浸漬することを1サイクルとし、各サイクル毎に試験片を取り出した。100℃で15時間減圧乾燥した後、テンションで引張り試験を実施し、オリジナル引張り强度と比較した。

耐サワーガソニール性はFuel-Cの代わりに、Fuel-Cとメタノールの混合溶剤(容積比で、Fuel-C:メタノール=85:15)を用いた以外は、耐サワーガソリン性の評価法と同様にして評価した。

表-3の結果から、本発明のゴム組成物は、耐ガソリン性、耐ガソニール性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソニール性、耐熱性に優れ、更に引っ張り強さ、伸び、耐ガソリン性-耐寒性のバランスに優れ、押出し加工性にすぐれたゴム组成

物を提供し得ることが分かる。

(以下省略)

3 3

3 4

冀图字62-236841(1)

学名：蓝刺头

配合割合番号		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
シリカ-		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸化鉄錠								5	5						
ステアリン酸		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ナフタ-ゴンブランク-4		20	30	50				50	40		20	50	40		50
PEPカ-ゴンブランク-2		30				40	40			20					
硝酸カリ R-200 "		10	14	30					15		20				
トリブチルジエチルホスファート		5	14						25						30
" TP-35 "				15	10	20			10						20
" DOP "					10	20				10					
酸化マグネシウム										10					
硫酸リ T-T "						1.5	1.5								1.5
" C2 "							1.0								1.0
" TEST "								1.0							
" M "									0.5						
過 硝									0.5	0.5					
安息香酸アンモニウム											2	2			2
T A C "													2.5		
ペ-ヌドックス 14/40 "													7.6		
ステアリン酸トナー													2.5		
ステアリン酸カリウム													0.5		

沪图电82-236841(1)

特開昭62-236841(12)

表-3

	X	Y	Z	回												
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
積算値 (kg/s)	150	135	132	160	240	190	171	127	122	130	197	95	210	110	4	4
持 分 NO	500	720	450	950	500	300	840	440	440	460	510	430	550	595	650	650
累 合 (115-A)	77	74	87	79	78	71	76	86	86	85	88	77	69	45	45	45
積算シールド (Pd/C, 40t×48時間換算.)																
供給量 ΔV (%)	15	8	10	27	21	45	18	11	11	10	25	4	28	42		
積算シールド (Pd/C/1タノルム-85/15, 40t×48時間換算.)																
積算値 ΔV (%)	48	38	40	63	59	74	47	41	41	48	38	58	27	51	120	
積算シールド (12タイクル)																
引張り強さ計算式 NO	-37	-33	-27	-50	-35	-24	-51	-26	-26	-28	-27	-49	-30	-67		
引張 NO	-	50	-45	-37	-61	-63	-46	-25	-61	-48	-53	-40	-55	-85	-48	
引張シールド (12タイクル)																
引張強度計算 NO	-29	-25	-20	-51	-20	-16	-49	-21	-25	-21	-22	-37	-60	-50		
引張 NO	-	50	-14	-20	-49	-64	-24	-20	-60	-60	-61	-39	-20	-42	-91	-41
引張強度計算 (120t×72時間換算.)																
引張強度計算 NO	-4	-1	+13	-8	-15	+17	-7	-3	-3	+14	-1	+19	-2	+23		
引張 NO	-	50	-10	-13	-14	-22	-18	+3	-20	-10	-13	-16	-8	-19	-35	-15
引張強度																
総算シールド T <sub>1</sub> (m)	-39	-32	-39	-43	-64	-53	-30	-35	-32	-38	-17	-43	-30	-16		
アーチ強度 (M)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	
平均強度 (M)																
風	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
スマッシュ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

特開昭62-236841(13)

## 5. 発明の効果

本発明のゴム組成物は、耐ガソリン性、耐サワーガソリン性、耐ガソルホール性、耐熱性に優れ、更に引張り強さ、伸び、耐ガソリン性-耐寒性のバランスに優れ、押出し加工性も良好な加硫可能なゴム組成物である。

平 岸 邦 正 吉(白鳥)

昭和61年8月7日

特許庁長官 稲

## 1. 事件の表示

特開昭61-079462号

## 2. 発明の名称

ゴム組成物

## 3. 説明をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区築地二丁目11番24号

名 称 (株)日本合成ゴム株式会社

取扱社員 吉光 久

連絡先 日本合成ゴム株式会社 特許部

電話(03)541-4111(代)



## 4. 納正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 5. 納正の内容

方 式  
審査

(1)明細書第7頁第15行中の

「アルコキシ置換エステル化合物」を「アルコキシ置換アルキルエステル化合物」に訂正する。

(2)同第23頁第12~18行中の

「ジ-(ブトキシ-エトキシ-エチル)アジピン酸エステル誘導体化合物」を「ジ-(ブトキシ-エトキシ-エチル)アリペートなどのアリピン酸エステル誘導体化合物」に訂正する。

(3)同第36頁の表-2の

「(8)プレスキュア条件 時間(分)」の欄における、実例2の欄の「60」を「80」に、実例3の欄の「30」を「60」に訂正する。

以 上